

ÉTUDE DES COMBINAISONS AMMONIÉES
DU ZINC, DU CADMIUM, DU CUIVRE
ET DE L'ARGENT

SYNTHÈSE

Présentée et publiquement soutenue à l'École de Pharmacie de Montpellier

Le 30 Juillet 1894

PAR

J. FITTE

Né à Maurs (Cantal)

POUR OBTENIR LE GRADE DE PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

MONTPELLIER

TYPOGRAPHIE ET LITHOGRAPHIE CHARLES BOEHM

ÉDITEUR DU NOUVEAU MONTPELLIER MÉDICAL

1894

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER.

PROFESSEURS

MM. F. JEANJEAN (I. P. ) DIRECTEUR.	{	<i>Chimie analytique et Toxicologie.</i>
L. COURCHET (A. ).....	{	<i>Hist. natur. des médica- ments et Botanique.</i>
G. MASSOL (A. ).....		<i>Physique.</i>
F. GAY (A. ).....		<i>Pharmacie.</i>
C. ASTRE (A. ) , chargé de cours..		<i>Chimie générale.</i>

COURS COMPLÉMENTAIRES ET AUXILIAIRES

MM. ROUVIER, chargé du cours.....	<i>Chimie minérale.</i>
IMBERT, chargé du cours.....	<i>Minéralogie et Hydrologie.</i>
PLANCHON, chargé du cours....	<i>Matière médicale.</i>
GAY, professeur.....	<i>Organographie.</i>
ASTRE, agrégé.....	<i>Pharmacie chimique.</i>

AGRÉGÉS

MM. N...	
N...	
C. ASTRE (A. ) , chargé des fonctions.	

Secrétaire : H. GOT (I. P. ) .

Secrétaire honoraire : F.-J. BLAISE (I. P. ) .

NOTA. — L'École de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

A MES PARENTS

J. FITTE.

A MONSIEUR IMBERT

Chargé du cours de Minéralogie et d'Hydrologie

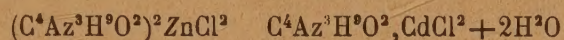
Hommage respectueux !

A MES MAITRES

A MES AMIS

J. FITTE.

Lorsque l'on compare quelques combinaisons d'un sel métallique avec une amine, on est frappé de ne pas retrouver la même composition avec des sels très voisins. C'est ainsi que le chlorure de zinc et de créatine diffère sensiblement du composé fourni par le chlorure de cadmium.



Nous avons entrepris une étude des composés fournis par les sulfates de zinc et de cadmium avec quelques acides gras aminés ; mais, des circonstances indépendantes de notre volonté nous ont forcé à abandonner ce travail qui, d'ailleurs, sera continué.

Il est de mon devoir d'adresser à M. Imbert, avec mes remerciements, l'expression de toute ma reconnaissance pour l'intérêt qu'il n'a cessé de me témoigner.

Je dois aussi remercier M. Astre, qui a bien voulu m'aider de ses bons conseils, que je me suis efforcé de mettre à profit.

ÉTUDE DES COMBINAISONS AMMONIÉES

DU ZINC, DU CADMIUM, DU CUIVRE

ET DE L'ARGENT

Les composés provenant de l'action de l'ammoniaque sur des sels métalliques ont, depuis longtemps déjà, attiré l'attention des chimistes. Ces corps, qu'on a pu confondre d'abord avec les sels doubles d'un métal et d'ammonium, n'ont, avec ces derniers, aucune parenté. Les sels doubles d'ammonium, en effet, contiennent l'ammonium à l'état de radical monovalent, se conduisant comme un métal alcalin et saturant l'acide d'une façon totale ou partielle ; tels sont : l'alun ammoniacal ou le phosphate de soude et d'ammonium.

Les sels dont nous allons nous occuper et que, pour éviter toute confusion, nous proposons d'appeler sels ammoniaco-métalliques, par opposition aux sels doubles d'ammonium, proviennent, au contraire, de l'addition d'une ou de plusieurs molécules d'ammoniaque à un sel métallique. Tous, comme le dit Wurtz¹, appartiennent à une même famille et ne représentent

¹ Wurtz ; Dictionnaire ; *Ammoniaque*.

que des cas particuliers d'un ensemble complet, se rattachant à l'histoire des ammoniacques composées.

Leur nombre est déjà considérable, et cependant il est presque impossible d'établir par comparaison les lois qui président à leur formation. On arrive quelquefois à trouver une série définie, mais souvent des termes manquent, la série semble s'interrompre brusquement, et les composés suivants n'ont parfois, avec les premiers, aucun rapport direct.

On peut cependant retrouver cette chaîne en la comparant à celle fournie par des composés appartenant à un corps ayant, avec le premier, des analogies chimiques.

Dans ce travail, nous essayerons de comparer les sels ammoniac-métalliques fournis par trois corps ayant des propriétés chimiques très voisines : le cadmium, le cuivre et le zinc.

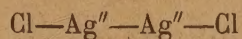
Nous y joindrons aussi l'argent, que certains chimistes ont rapproché du cuivre.

En effet, Thenard, dans sa classification des corps simples, place l'argent à côté des métaux nobles. Plus tard, Mendeleef, donnant une nouvelle classification chimique, lui réserve encore une place entre le cuivre et le mercure. Ils s'appuyaient, pour cela, sur l'analogie des propriétés physiques et chimiques de l'argent et du cuivre, leur même conductibilité pour la chaleur et l'électricité, la solubilité de leur oxyde dans l'ammoniaque, etc... Mais d'autres chimistes ont rapproché l'argent du thallium et des métaux alcalins, se basant sur l'isomorphisme de ses sels avec ceux du sodium.

D'autre part, nous lisons dans Wilm :

« L'argent est mono-atomique dans l'oxyde et dans le chlorure ;
» mais, ne se trouve-t-on pas ici dans le même cas que pour le
» chlorure cuivreux et sa formule ne doit-elle pas être écrite Ag^2Cl^2
» au lieu de AgCl ? Nous n'avons pas les moyens de déterminer le
» poids moléculaire de ce composé, la question ne peut donc être
» tranchée directement. Mais les analogies entre le chlorure

»d'argent et le chlorure cuivreux permettent de penser que
»l'argent est diatomique et que son chlorure est



»Quoiqu'on ne connaisse pas le chlorure AgCl^2 ; on ne connaît
»du reste pas non plus l'iodure cuivrique.»

Aussi, il nous a paru intéressant de voir si la comparaison des
sels ammoniés de l'argent avec ceux du cuivre ne donnerait pas
un argument à l'une ou à l'autre opinion.

CHAPITRE I.

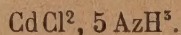
Préparation des sels ammoniaco-métalliques de Cd. Cu Zn et Ag.

Si l'on considère le grand nombre de sels ammoniacaux fournis par le cuivre, le cadmium et le zinc, il semble, à première vue, que chaque composé nécessitera un mode de préparation particulier : il n'en est cependant rien, et tous les procédés employés peuvent se ramener à trois distincts.

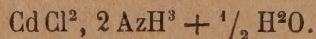
C'est le plus souvent de la même manière qu'on obtient plusieurs sels ammoniacaux. Le mode de préparation reste le même, un simple artifice permet d'arriver à tel ou tel suivant le cas.

C'est ainsi que André¹, en employant la méthode indiquée par Divers et faisant passer un courant de gaz ammoniac dans une solution ammoniacale de chlorure de cadmium, a obtenu, sans refroidir, le composé $\text{Cd Cl}^2, 4\text{AzH}^3 + \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$.

Il fait passer, d'autre part, de l'ammoniaque gazeux dans une solution refroidie de chlorure de cadmium dans l'ammoniaque et prépare ainsi de petits cristaux de



Enfin, en versant simplement de l'ammoniaque dans une solution saturée de chlorure de cadmium, on arrive au composé :

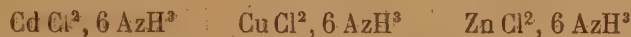


¹ André ; *Compt. rend.*, tom. CIV, pag. 908.

Tel est le procédé de préparation des sels ammoniacaux métalliques indiqué d'abord par Divers¹. Ce procédé, qu'on peut appliquer au cuivre et au zinc, permet déjà d'obtenir un grand nombre de composés avec le même sel métallique, suivant qu'on opère en solution aqueuse ou alcoolique, à basse température ou au voisinage de 20°.

Un second procédé est dû à Rammelsberg²; il consiste à faire absorber le gaz ammoniac sec par un composé anhydre.

Ce procédé ne donne pas évidemment une aussi grande variété de corps, mais permet d'obtenir des combinaisons anhydres et plus riches en ammoniac que celles obtenues par le procédé de Divers, par exemple :



Enfin une troisième méthode permet de préparer quelquefois des composés instables, mais le plus souvent aussi on ne peut que constater leur existence. Isambert³, en étudiant la tension de dissociation du chlorure de zinc cité plus haut $\text{Zn Cl}^2, 6 \text{ AzH}^3$, s'est aperçu que ce corps perdait d'abord deux molécules d'ammoniac à une tension constante t pour une température donnée θ ; puis lorsque deux molécules d'ammoniac avaient disparu, la tension diminuait brusquement pour devenir t' constante, mais plus petite que t pour la même température θ , pendant que le composé perdait deux nouvelles molécules d'ammoniac.

Aussi Isambert parti de $\text{Zn Cl}^2, 6 \text{ AzH}^3$ a constaté l'existence de deux autres composés définis puisqu'ils ont une tension de

¹ Divers ; *Chem. news.*, tom. XVIII, pag. 16 et *Bull. soc. Chim.*, tom. 21, pag. 140.

² Rammelsberg ; *Poggend. Annalen*, tom. XX, pag. 150.

³ Isambert ; *Dissociation de quelques chlorures ammoniacaux*, *Compt. rend.*, tom. LXVI, pag. 1259.

dissociation constante pour une même température. Ces composés sont :



Il est évident qu'il se trouvera des composés qui se formeront indifféremment par ces trois méthodes.

Mais, en général, on s'adressera au procédé Divers pour préparer un composé hydraté. Le mode de préparation indiqué par Rammelsberg ne donnera, au contraire, que des combinaisons anhydres. L'étude de la dissociation des composés riches en ammoniacque permettra, sinon de préparer, du moins de constater l'existence de composés stables et moins riches en ammoniacque.

Nous étudierons tout d'abord les sels halogénés ammoniacométalliques, qui sont les plus importants par leur nombre, et qui pour cela nous offriront beaucoup plus de points de comparaison.

Nous passerons ensuite aux sels à acides oxygénés, en insistant sur les sulfates qui, ayant été beaucoup plus étudiés, nous permettront d'établir plus d'analogies entre les sels des métaux que nous avons choisis.

**Combinaisons ammoniacométalliques anhydres du Zinc,
du Cadmium, du Cuivre et de l'Argent.**

CHLORURES.

Zinc. — Les combinaisons ammoniacales des sels halogénés du zinc sont assez nombreuses. On y trouve, comme nous le ferons observer plus tard, des composés analogues à ceux qu'offrent le cadmium et le cuivre.

$\text{Zn Cl}^2, \text{AzH}^3$. — S'obtient en chauffant le composé à deux molécules d'ammoniacque.

Zn Cl^2 , 2 AzH^3 . — Isambert le prépare en dissociant le chlorure à cinq molécules d'ammoniaque.

Zn Cl^2 , 4 AzH^3 . — Ce composé est, d'après Isambert¹, le premier terme de la dissociation du composé à six molécules d'ammoniaque.

Zn Cl^2 , 5 AzH^3 . — D'après Divers², il suffit de traiter une solution de chlorure de zinc dans l'ammoniaque concentrée par un courant d'ammoniaque jusqu'à formation d'un précipité; dissoudre ensuite le précipité en chauffant dans un flacon bouché. Par refroidissement, il se dépose des cristaux de Zn Cl^2 , 5 AzH^3 .

Zn Cl^2 , 6 AzH^3 . — Se forme (Rammelsberg³) par l'action du gaz ammoniac sec sur le chlorure de zinc anhydre.

Cadmium. — On connaît quatre chlorures de cadmium ammoniacaux anhydres qui tous renferment le radical Cd Cl^2 uni à une ou plusieurs molécules d'ammoniaque.

Cd Cl^2 , AzH^3 . — Kwasnick⁴ l'a obtenu en distillant le chlorure Cd Cl^2 , 2 AzH^3 qui donne de l'ammoniaque et le composé Cd Cl^2 , AzH^3 .

Cd Cl^2 , 2 AzH^3 . — Kwasnick a préparé ce corps en faisant passer du gaz ammoniac dans une solution alcoolique du chlorure de cadmium. On obtient ainsi un précipité cristallin de Cd Cl^2 , 2 AzH^3 .

Cd Cl^2 , 5 AzH^3 . — En suivant la même méthode que celle employée pour le composé hydraté à trois molécules d'ammoniaque, mais en refroidissant énergiquement, André⁵ arriva à de petits cristaux anhydres très altérables ayant pour formule Cd Cl^2 , 5 AzH^3 .

¹ Isambert; *Compt. rend.*, tom. LXVI pag. 1259.

² Divers; *Chem. news.*, tom. XVIII, pag. 13 et *Bull. de la société chimique*, tom. XXI, pag. 140.

³ Rammelsberg; *Poggend. Ann.*, tom. XLVIII, pag. 152.

⁴ Kwasnick, *Bull. soc. chim.*, tom. VIII (3), pag. 685.

⁵ André; *Compt. rend.*, tom. CIV, pag. 908.

$\text{Cd Cl}^2, 6 \text{ AzH}^3$. — C'est une poudre blanchie obtenue en faisant passer un courant d'ammoniaque sur du chlorure de cadmium fondu.

Cuivre. — $\text{Cu Cl}^2, 2 \text{ AzH}^3$. — Ce corps provient de la dissociation du composé de six molécules d'ammoniaque à 140° .

$\text{Cu Cl}^2, 6 \text{ AzH}^3$. — Poudre bleue préparée par Rammelsberg¹ en faisant passer un courant de gaz ammoniac sec sur du chlorure de cuivre anhydre.

Argent. — $2 \text{ Ag Cl}, 3 \text{ AzH}^3$. — Si l'on fait passer du gaz ammoniac sur du chlorure d'argent² chauffé au-dessus de 20° , celui-ci absorbe l'ammoniaque pour donner ce composé.

$\text{Ag Cl}, 2 \text{ AzH}^3$. — Une solution de chlorure d'argent dans l'ammoniaque concentrée, chauffée au bain-marie en tube scellé, a laissé déposer, en se refroidissant, de longues aiguilles de chlorure ammoniacal cristallisé³.

$\text{Ag Cl}, 3 \text{ AzH}^3$. — Isambert l'obtient en faisant passer du gaz ammoniac sur du chlorure d'argent maintenu à une température inférieure à 20° .

BROMURES.

$\text{Zn Br}^2, 2 \text{ HzH}^3$. — Rammelsberg⁴ dissout du bromure de zinc dans une solution concentrée d'ammoniaque, le composé $\text{Zn Br}^2, 2 \text{ AzH}^3$ cristallise par refroidissement.

$\text{Zn Br}^2, 5 \text{ AzH}^3$. — Préparé par André en dissolvant du bromure de zinc dans de l'ammoniaque et faisant passer un courant de gaz ammoniac dans la solution refroidie, jusqu'à formation d'un précipité cristallin. Ce précipité est redissous à chaud, par refroi-

¹ Rammelsberg; *Poggend. Ann.*, tom. XLVIII, pag. 152.

² Isambert; *Compt. rend.*, tom. LXVI, pag. 1259.

³ Terreil; *Compt. rend.*, tom. XCVIII, pag. 1279.

⁴ Rammelsberg; *Poggend. Ann.*, tom. LV, pag. 240.

dissement il se dépose des cristaux volumineux de bromure de zinc pentammonié.

Cadmium. — $\text{CdBr}^2, 2\text{AzH}^3$. — Une solution de CdBr^2 dans l'ammoniaque donne suivant Croft¹, après évaporation sur la chaux, des cristaux de $\text{CdBr}^2, 2\text{AzH}^3$.

$\text{CdBr}^2, 4\text{AzH}^3$. — Lorsqu'on fait absorber du gaz ammoniac à du bromure de cadmium fondu², on obtient une poudre blanche de $\text{Cd}, \text{Br}^2, 4\text{AzH}^3$.

Cuivre. — $\text{CuBr}^2, 2\text{AzH}^3$. — Ce sel s'obtient en chauffant à l'air le composé à 6 molécules d'ammoniaque.

C'est une poudre bleue stable à 200°

$\text{CuBr}^2, 4\text{AzH}^3$. — W. Richards³ a obtenu ce composé en chauffant au-dessous de 165° le bromure à 6 molécules d'ammoniaque.

$\text{CuBr}^2, 6\text{AzH}^3$. — Rammelsberg a découvert ce corps, en saturant de gaz ammoniac du chlorure de cuivre anhydre. W. Richards l'aurait préparé en cherchant à obtenir le composé à 5AzH³.

IODURES.

Cadmium. — $\text{CdI}^2, \text{AzH}^3$. — Une solution ammoniacale d'iodure de cadmium évaporée sur la chaux laisse déposer des cristaux de $\text{CdI}^2, 2\text{AzH}^3$.

$\text{CdI}^2, 2\text{AzH}^3$. — On le prépare en faisant absorber du gaz ammoniac sec à de l'iodure de cadmium anhydre.

Zinc. — $\text{ZnI}^2, 4\text{AzH}^3$. — Dissoudre de l'iodure de zinc dans une solution ammoniacale. Au bout de peu de temps, il se forme des cristaux rectangulaires d'iodure tétrammonié.

¹ Croft; *Philos. Magas.* tom. XXI, pag. 356.

² Rammelsberg; *Poggend. Ann.*, tom. LV, pag. 241.

³ W. Richards; *Bull. soc. chim.*, tom. V (3) et *D. chem. ges.*, tom. XXIII, pag. 3790.

$\text{ZnI}^2, 5\text{AzH}^3$. — Rammelsberg¹ fait absorber du gaz ammoniac sec par de l'iodure de zinc anhydre.

Argent. — AgI, AzH^3 . — Ce composé a été préparé par Longi² en faisant digérer à chaud sous pression de l'iodure d'argent et de l'ammoniaque.

$\text{AgI}, 2\text{AzH}^3$. — Terreil³ l'a obtenu en chauffant en tube scellé une dissolution d'iodure d'argent dans l'ammoniaque.

Combinaisons ammoniaco-métalliques, à acide oxygéné, anhydres.

Si les composés halogénés ont fourni une grande variété de combinaisons ammoniacales, il n'en est plus de même lorsqu'on s'adresse aux sels à acide oxygéné, et, sauf pour les sulfates, on ne connaît généralement qu'un dérivé ammoniacal de chaque acide pour un des trois métaux qui nous occupent ; il est cependant à prévoir qu'en variant les modes de préparation décrits pour les composés similaires halogénés on pourrait préparer un plus grand nombre de ces corps.

SULFATES.

Zinc. — $\text{SO}^4\text{Zn}, 5\text{AzH}^3$. — Rose⁴ traite le sulfate de zinc anhydre par un courant de gaz ammoniac sec. Ce sel est constitué par une poudre blanche très légère.

Cadmium. — $\text{SO}^4\text{Cd}, 6\text{AzH}^3$. — Rose⁵ fait agir le gaz ammoniac sec sur du sulfate de cadmium anhydre.

$\text{SO}^4\text{Cd}, 2\text{AzH}^3$. — En chauffant dans le vide le composé

¹ Rammelsberg ; *Poggend. Ann.*, tom. XLVIII, pag. 152.

² Longi ; *Gazetta ch. italiana*, tom. XIII, pag. 86.

³ Terreil ; *Compt. rend.*, tom. XCXIII, pag. 1279.

⁴ Rose ; *Poggend. Ann.*, tom. XX, pag. 149.

⁵ *Id.*, *ibid.*, tom. XX, pag. 152.

hexammonié, Isambert ¹ arriva à un corps ayant pour formule $\text{SO}^4\text{Cd}, 2\text{AzH}^3$.

Cuivre. — $\text{SO}^4\text{Cu}, \text{AzH}^3$. — Ce composé a été obtenu par Gmelin ² en chauffant doucement du sulfate de cuivre anhydre saturé à froid par du gaz ammoniac sec.

$\text{SO}^4\text{Cu}, 2\text{AzH}^3$. — Préparé par Gmelin en chauffant au-dessous de 150° du sulfate de cuivre tétrammonié.

$\text{SO}^4\text{Cu}, 3\text{AzH}^3$. — Provient de la dissociation du composé a cinq molécules d'ammoniaque.

$\text{SO}^4\text{Cu}, 5\text{AzH}^3$. — Si on fait passer un courant de gaz ammoniac sur du sulfate de cuivre anhydre à froid, on obtient, d'après Rammelsberg ³, une poudre bleue de sulfate pentammonié.

Argent. — $\text{SO}^4\text{Ag}^2, \text{AzH}^3$. — Ce composé se produit quand on fait absorber de l'ammoniac sec par du sulfate d'argent.

$\text{SO}^4\text{Ag}^2, 2\text{AzH}^3$. — Wœchter ⁴ indique de dissoudre du sulfate d'argent dans l'ammoniaque et d'évaporer lentement de moitié pour avoir de gros cristaux de cette combinaison.

AZOTATES.

Cadmium. — $(\text{AzO}^3)^2\text{Cd}, 6\text{AzH}^3$. — André ⁵ a préparé ce composé en faisant passer un courant de gaz ammoniac dans une solution ammoniacale refroidie d'azotate de cadmium.

Cuivre. — $(\text{AzO}^3)^2\text{Cu}, 4\text{AzH}^3$. — Ce corps provient de la saturation d'une solution d'azotate de cuivre concentrée et chaude par un courant de gaz ammoniac.

Argent. — $\text{AzO}^3\text{Ag}, \text{AzH}^3$. — Quand on évapore une solution de nitrate d'argent dans l'ammoniaque, faite molécule à molécule,

¹ Isambert ; *Compt. rend.*, tom. LXX, pag. 456.

² Gmelin ; *Handbuch*, tom. III, pag. 421.

³ Rammelsberg ; *Poggend. Ann.*, tom. XX, pag. 150.

⁴ Wœchter ; *Journ. fur. prakt. chem.*, tom. XXX, pag. 321.

⁵ André ; *Compt. rend.*, tom. CIV, pag. 987.

on a, d'après Reyhler ¹, de fines aiguilles de nitrate d'argent mono-ammonié.

$\text{AzO}^3\text{Ag}, 2\text{AzH}^3$. — Mitscherlich prépare ce corps en saturant une solution de nitrate d'argent par l'ammoniaque et évaporant sur la chaux. Il est en cristaux transparents, noircissant à l'air.

$\text{AzO}^3\text{Ag}, 3\text{AzH}^3$. — A été obtenu par Rose en faisant absorber du gaz ammoniac par de l'azotate d'argent.

HYPOSULFATES.

Zinc. — $\text{S}^2\text{O}^6\text{Zn}, 4\text{AzH}^3$. — Rammelsberg ², en dissolvant l'hyposulfate de zinc à chaud dans l'ammoniaque, a obtenu par refroidissement l'hyposulfate ammoniacal.

Cadmium. — $\text{S}^2\text{O}^6\text{Cd}, 4\text{AzH}^3$. — En refroidissant une solution ammoniacale d'hyposulfate de cadmium, Rammelsberg a obtenu des cristaux d'hyposulfate tétrammonié.

Cuivre. — $\text{S}^2\text{O}^6\text{Cu}, 4\text{AzH}^3$. — Rammelsberg ³ a préparé ce composé en sursaturant par l'ammoniaque une solution concentrée d'hyposulfate de cuivre.

BROMATES.

Cadmium. — $(\text{BrO}^3)^2\text{Cd}, 3\text{AzH}^3$. — Rammelsberg ⁴ l'a obtenu en dissolvant du bromate de cadmium dans l'ammoniaque concentrée. Au bout de peu de temps, il se dépose des cristaux de bromate de cadmium triammoniés et anhydres.

Cuivre. — $(\text{BrO}^3)^2\text{Cu}, 2\text{AzH}^3$. — En dissolvant du bromate de cuivre dans l'ammoniaque et ajoutant de l'alcool, il se précipite une poudre bleue légère de bromate de cuivre ammoniacal.

¹ Reyhler ; *Deuts. chem. ges.*, tom. XVI, pag. 2425.

² Rammelsberg ; *Poggend. Ann.*, tom. LVIII, pag. 297.

³ *Id.*, *ibid.*, tom. XLVIII, pag. 298.

⁴ *Id.*, *ibid.*, tom. LV, pag. 74.

IODATE

Argent. — $\text{IO}^3\text{Ag}, 2\text{AzH}^3$. — Le bromate d'argent dissous dans l'ammoniaque donne, d'après Rammelsberg ¹, cette combinaison.

Zinc. — $3(\text{IO}^3)^2\text{Zn}, 8\text{AzH}^3$. — Ce composé prend naissance lorsqu'on traite une solution ammoniacale d'iodate de zinc par l'alcool ².

Quoique les combinaisons de cuivre au minimum n'aient pas leurs correspondantes chez le cadmium ou le zinc, nous ne croyons pas devoir les passer sous silence. Elles sont d'ailleurs peu nombreuses, car on n'a signalé que trois chlorures, deux iodures et deux bromures. Nous y joindrons un iodure cuivroso-cuivrique qui est une sorte d'intermédiaire entre l'iodure cuivreux et cuivrique.

— $\text{Cu}^2\text{Cl}^2, \text{AzH}^3$. — S'obtient en faisant absorber du gaz ammoniac sec à du chlorure de cuivre anhydre, à une douce température.

— $\text{Cu}^2\text{Cl}^2, 2\text{AzH}^3$. — S'obtient de la même manière, mais à froid.

— $\text{Cu}^2\text{Cl}^2, 4\text{AzH}^3$. — S'obtient comme le précédent, mais en faisant agir plus longtemps le gaz ammoniac et en refroidissant davantage.

— $\text{Cu}^2\text{I}^2, 2\text{AzH}^3 + n\text{H}^2\text{O}$. — Levols a obtenu ce composé en traitant un sel cuivrique en solution par des copeaux de cuivre jusqu'à décoloration de la liqueur, en ajoutant alors une dissolution d'iodure de potassium, on a un précipité blanc d'iodure cuivreux.

$\text{Cu}^2\text{I}^2, 4\text{AzH}^3$. — Saglier ⁴ l'a obtenu anhydre en dissolvant de l'hydrate de cuivre dans l'ammoniaque, ajoutant une solution al-

¹ Rammelsberg; *Poggend. Ann.*, tom. LVII, pag. 84.

² *Id. ibid.*, pag. 292.

³ Levols; *Journal de Pharmacie*, tom. IV (2), pag. 328.

⁴ Saglier, *Compt. rend.*, tom. CII, pag. 1552.

coolique d'iode et faisant bouillir jusqu'à décoloration, par refroidissement, il a de fines aiguilles du $\text{Cu}^2\text{I}^2 \cdot 4\text{AzH}^3$.

— $\text{Cu}^2\text{Br}^2 \cdot 4\text{AzH}^3$. — Saglier ¹ l'a obtenu de la même manière que l'iode correspondant.

— $\text{Cu}^3\text{I}^4 \cdot 4\text{AzH}^3$. — Cet iodure cuivroso-cuivrique a été obtenu par Saglier ² en dissolvant de l'hydrate de cuivre dans l'ammoniaque et ajoutant une solution alcoolique d'iode à 10 %. Il se forme un précipité d'iodure d'azote qui redissout à chaud laisse déposer par refroidissement des aiguilles vertes, brillantes, du composé $\text{Cu}^2\text{I}^2, \text{CuI}^2, 4\text{NH}^3$.

— $\text{Cu}^3\text{Br}^4\text{AzH}^3$. — Avec une solution alcoolique de brome Saglier a obtenu le composé $\text{Cu}^2\text{Br}^2, \text{CuBr}^2, 4\text{AzH}^3$.

COMPOSÉS AMMONIACAUX ANHYDRES.

ZINC.	CADMIUM.	CUIVRE.	ARGENT
$\text{ZnCl}^2, \text{AzH}^3$	$\text{CdCl}^2, \text{AzH}^3$	—	—
$\text{ZnCl}^2, 2\text{AzH}^3$	$\text{CdCl}^2, 2\text{AzH}^3$	$\text{CuCl}^2, 2\text{AzH}^3$	$2\text{AgCl}, 3\text{AzH}^3$ $\text{AgCl}, 2\text{AzH}^3$
—	—	—	—
$\text{ZnCl}^2, 4\text{AzH}^3$	—	—	—
$\text{ZnCl}^2, 5\text{AzH}^3$	$\text{CdCl}^2, 5\text{AzH}^3$	—	—
$\text{ZnCl}^2, 6\text{AzH}^3$	$\text{CdCl}^2, 6\text{AzH}^3$	$\text{CuCl}^2, 6\text{AzH}^3$	$\text{AgCl}, 3\text{AzH}^3$
$\text{ZnBr}^2, 2\text{AzH}^3$	$\text{CdBr}^2, 2\text{AzH}^3$	$\text{CuBr}^2, 2\text{AzH}^3$	—
—	$\text{CdBr}^2, 4\text{AzH}^3$	$\text{CuBr}^2, 4\text{AzH}^3$	—
$\text{ZnBr}^2, 5\text{AzH}^3$	—	—	—
—	—	$\text{CuBr}^2, 6\text{AzH}^3$	—
—	$\text{CdI}^2, 2\text{AzH}^3$	—	AgI, AzH^3
$\text{ZnI}^2, 4\text{AzH}^3$	—	—	$\text{AgI}, 2\text{AzH}^3$
$\text{ZnI}^2, 5\text{AzH}^3$	—	—	—
—	$\text{CdI}^2, 6\text{AzH}^3$	—	—
—	—	$\text{CuSO}^4, \text{AzH}^3$	$\text{Ag}^2\text{SO}^4, \text{AzH}^3$
—	$\text{CdSO}^4, 2\text{AzH}^3$	$\text{CuSO}^4, 2\text{AzH}^3$	$\text{Ag}^2\text{SO}^4, 2\text{AzH}^3$
—	—	$\text{CuS}^4, 3\text{AzH}^3$	—
$\text{ZnSO}^4, 5\text{AzH}^3$	—	$\text{CuSO}^4, 5\text{AzH}^3$	—
—	$\text{CdSO}^4, 6\text{AzH}^3$	—	—
$\text{ZnS}^2\text{O}^6, 4\text{AzH}^3$	$\text{CdS}^2\text{O}^6, 4\text{AzH}^3$	$\text{CuS}^2\text{O}^6, 4\text{AzH}^3$	—
—	—	—	$\text{AzO}^3\text{Ag}, \text{AzH}^3$
—	—	$\text{Cu}(\text{AzO}^3)^2, 4\text{AzH}^2$	$\text{AzO}^3\text{Ag}, 2\text{AzH}^3$
—	$\text{Cd}(\text{AzO}^3)^2, \text{AzH}^3$	—	$\text{AzO}^3\text{Ag}, 3\text{AzH}^3$
—	—	$\text{Cu}(\text{BrO}^3)^2, 2\text{AzH}^3$	$\text{BrO}^3\text{Ag}, \text{AzH}^3$
—	$\text{Cd}(\text{BrO}^3), 3\text{AzH}^3$	—	—

En jetant un coup d'œil sur le tableau précédent, on s'aperçoit d'abord que tous les composés ammoniaco-métalliques halogénés peuvent faire partie d'une même série de corps différant entre eux par une molécule d'ammoniaque et dont les termes extrêmes seraient



Pour le zinc, par exemple, le groupe des chlorures est presque complet ; il n'y manque que le terme à 3 AzH^3 , qui d'ailleurs fait défaut pour les trois corps dont nous nous occupons, même parmi les iodures et les bromures. Le cadmium présente une série du même genre où l'on retrouve les mêmes combinaisons, mais il manque deux termes. Le cuivre enfin n'a que deux chlorures ammoniacaux, qui cependant trouvent leurs correspondants chez le zinc et le cadmium.

Si l'on considère les bromures de ces trois corps, on remarque facilement l'existence de la même série mais les termes sont isolés, et ce n'est qu'en les comparant entre eux qu'on arrive à trouver quatre termes de la série.

Les iodures, bien moins nombreux, présentent cependant quatre termes de la série et les mêmes que ceux que nous avons nommés pour les bromures. Mais chose curieuse on n'a signalé aucun iodure de cuivre ammoniacal anhydre.

Pour les composés halogénés ce sont le zinc et le cadmium qui nous fournissent les séries les plus complètes ; mais, si nous passons aux combinaisons à acide oxygéné, nous voyons que pour les sulfates, c'est le cuivre qui nous offre le plus grand nombre d'exemples. C'est encore ici le même genre de série qui se présente, c'est-à-dire avec les termes extrêmes



Tandis que le cuivre donne les quatre premiers termes, le zinc et le cadmium fournissent les deux derniers. Nous noterons en

passant que le composé à 3AzH^3 qui manquait chez les dérivés halogénés est représenté pour le sulfate de cuivre.

A côté des sulfates, nous signalerons les hyposulfates ou dithionates, dont on ne connaît qu'une combinaison pour chacun des trois corps dont nous nous occupons, et qui se trouvent contenir le même nombre de molécules d'ammoniaque.

Les autres combinaisons à acide oxygéné n'offrent plus de comparaisons possibles, nous devons nous contenter de signaler que les rares composés connus n'ont jamais plus de six molécules d'ammoniaque.

En somme, il ressort de tout cela qu'il existe un nombre déterminé de combinaisons ammoniacales anhydres de zinc, cadmium et cuivre pour un acide déterminé. Jusqu'ici nous ne connaissons que des composés ayant de une à six molécules d'ammoniaque, mais il se peut que ce ne soit pas là la limite de la série, car, au premier abord, il ne paraît pas impossible de faire absorber de plus grandes quantités d'ammoniaque aux composés anhydres, en comprimant par exemple le gaz en présence de ces corps¹. D'ailleurs ces combinaisons seront probablement instables, et par cela même il nous semble *a priori* que le procédé qui a permis à Isambert de montrer par la dissociation l'existence de divers sels ammoniaco-métalliques, sera le seul applicable à cette étude.

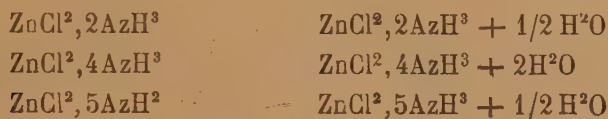
¹ Villiers ; *Encyclopédie chimique*. — *Ammonium*.

CHAPITRE II.

Constitution des sels ammoniacaux.

Si l'on considère la nombreuse série de ces composés ammoniacaux du cadmium, du cuivre et du zinc, on voit qu'elle présente une telle variété de composition qu'on n'a pu encore la classer d'une façon rationnelle.

Tantôt l'ammoniaque se combine à un sel anhydre, tantôt à un sel hydraté et généralement en plusieurs proportions. En parcourant la liste de ces composés, on trouve pour le zinc, par exemple :



On rencontre de nombreux exemples semblables pour le cadmium et le cuivre et non seulement pour les composés à acide halogéné, mais encore avec les sels à acide oxygéné.

Mais Isambert ¹, en étudiant la dissociation de quelques-uns de ces composés, a trouvé que la plupart ont ceci de remarquable, que lorsqu'on les chauffe ils perdent facilement une portion de leur ammoniaque pour donner des composés inférieurs. C'est ainsi qu'en partant du chlorure de zinc $\text{ZnCl}^2, 6\text{AzH}^3$ qu'il chauffe dans le vide, il a obtenu les chlorures $\text{ZnCl}^2, 4\text{AzH}^3$ et $\text{ZnCl}^2, 2\text{AzH}^3$. Avec le sulfate de cuivre pentammonié on a de la même manière $\text{SO}^4\text{Cu}, 3\text{AzH}^3$ et $\text{SO}^4\text{Cu}, \text{AzH}^3$, suivant qu'on chauffe au-dessous

¹ Isambert ; *Compt. rend.*, tom. LXVI, pag. 1259.

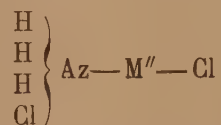
ou au-dessus de 150°. Si on chauffe plus fortement, on a de l'azote et du cuivre métallique.

Ces expériences montrent clairement que, dans un composé ammoniaco-métallique, toutes les molécules d'ammoniaque ne sont pas liées au sel métallique avec la même énergie. Le plus grand nombre est faiblement uni au composé métallique, mais toujours la dernière ou les deux dernières sont plus fortement soudées et constituent, pour ainsi dire, l'édifice sur lequel viennent simplement reposer les autres molécules d'ammoniaque.

Ce qui semble indiquer que le corps le moins ammonié est un véritable ammoniure métallique, auquel peuvent venir s'ajouter une ou plusieurs molécules d'ammoniaque, formant alors avec le composé le moins ammonié des corps facilement dédoublables.

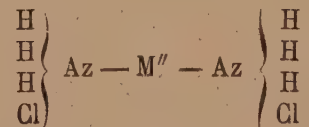
Il paraît donc permis, en développant les idées exposées par Wurtz, sur les combinaisons ammoniaco-cuivriques, de rapporter tous ces corps à une formule rationnelle que nous allons indiquer.

Considérons un sel halogéné, un chlorure de métal bivalent par exemple, se combinant à une seule molécule d'ammoniaque. L'azote devenant pentavalent, nous pouvons représenter la saturation de ses diverses atomicités par le schéma.

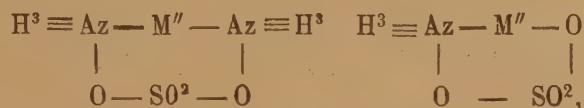


dans lequel une atomicité du métal bivalent est satisfaite par le radical monovalent $(\text{AzH}^3 \text{Cl})'$.

Or, puisque ce radical monovalent a pu satisfaire une atomicité du métal, un autre de même nature pourra satisfaire la seconde atomicité. Il en résultera un corps de la formule

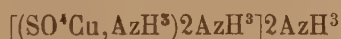


Ainsi se trouvera expliquée l'énergie avec laquelle la dernière ou les deux dernières molécules d'ammoniaque sont retenues par le sel métallique. Dans le cas où l'acide du sel est bibasique comme pour les sulfates, les deux formules précédentes demeurent

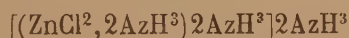


Tous les sels ammoniaco-métalliques pourront donc se rapporter à cette formule de constitution; les composés plus ammoniés devant être considérés comme de simples combinaisons moléculaires de l'un des deux sels ammoniaco-métalliques types, avec un nombre variable de molécules d'ammoniaque.

Ces idées sur la constitution générale de ces corps nous permettent de comprendre comment un certain nombre de molécules d'ammoniaque peuvent être moins énergiquement liées aux sels métalliques que d'autres. Aussi, pour montrer cette différence d'affinité des molécules d'ammoniaque, a-t-on proposé d'écrire par exemple le sulfate de cuivre pentammonié



et le chlorure de zinc hexammonié



combinaisons que nous pouvons représenter par les formules de constitution générale



dans lesquelles M'' représente un métal bivalent.

Mais ces dernières formules nous permettent de concevoir l'existence de nombreux isomères.

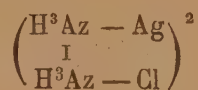
En effet, on peut les écrire également :



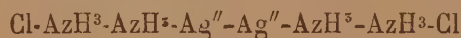
Cependant l'expérience n'a encore rien donné dans ce sens¹.

De la considération des sels ammoniaco-argentiques et des propriétés très voisines de ce métal et du cuivre, propriétés qui l'ont fait placer précisément, dans les classifications que nous avons citées, auprès du cuivre, il résulte que pour rendre les formules des composés ammoniés de l'argent comparables à celles des autres combinaisons dont nous avons parlé, il est nécessaire de doubler les formules des sels à acide monobasique.

Ainsi le corps $\text{AgCl}, 2\text{AzH}^3$ devient $\text{Ag}^2\text{Cl}^2, 4\text{AzH}^3$, et le chlorure $\text{AgCl}, 3\text{AzH}^3$ devient $\text{Ag}^2\text{Cl}^2, 6\text{AzH}^3$. Remarquons d'abord que les trois chlorures ammoniaco-argentiques sont ramenés à des formules comparables. Le même changement devra être effectué pour les iodures et les azotates. Il est alors difficile d'établir des formules de constitution de ces composés sans admettre un doublement de la molécule qu'aucune affinité ne justifie. Soit par exemple le composé $2\text{AgCl}, 4\text{AzH}^3$, dans cette hypothèse il faut admettre la formule



S'il était permis au contraire de considérer les sels d'argent, ainsi que le font certains auteurs, comme des sels argenteux analogues aux sels cuivreux, la formule deviendrait alors :



formule qui tout en étant semblable à celle des sels ammoniaco-métalliques que nous avons admise jusqu'ici, permettrait de rapprocher les sels d'argent des sels cuivreux.

¹ Villiers ; *Encyclopédie chimique*. — *Ammonium*.

Toutefois nous ne nous dissimulons pas que la raison que nous apportons est insuffisante pour juger cette question théorique.

**Combinaisons ammoniaco-métalliques hydratées du Zinc,
du Cadmium et du Cuivre.**

CHLORURES.

Zinc. — $\text{ZnCl}^2, 2\text{AzH}^3, 1/2\text{H}^2\text{O}$. — Privoznick ¹ le prépare en traitant une solution concentrée et chaude de chlorure de zinc par l'ammoniaque. Par refroidissement il se sépare des cristaux. Les eaux-mères évaporées donnent le composé $\text{ZnCl}^2, 2\text{AzH}^3, 1/2\text{H}^2\text{O}$.

D'après l'auteur, ces cristaux seraient analogues à ceux qui se déposent sur le zinc de la pile Leclanché. Divers attribue à ces cristaux la formule $\text{Zn}(\text{OH})^2\text{AzH}^4\text{Cl}$.

— $\text{ZnCl}^2, 4\text{AzH}^3, 2\text{H}^2\text{O}$. — Kane ² l'obtient en faisant passer un courant de gaz ammoniac dans une solution concentrée et chaude de chlorure de zinc.

André ³ a obtenu ce même composé en saturant par l'oxyde de zinc une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque, évaporant à moitié et laissant refroidir.

— $\text{ZnCl}^2, 5\text{AzH}^3, 1/2\text{H}^2\text{O}$. — Se produit dans l'évaporation, sur la chaux, d'une solution saturée d'oxyde de zinc dans le chlorhydrate d'ammoniaque.

Cadmium. — $\text{CdCl}^2, 2\text{AzH}^3, 1/2\text{H}^2\text{O}$. — Croft ⁴ obtient ce composé en traitant une solution de chlorure de cadmium par de l'ammoniaque refroidie.

— $\text{Cd, Cl}^2, 3\text{AzH}^3, \text{H}^2\text{O}$. — Une solution ammoniacale de chlorure de cadmium traitée par un courant d'un gaz ammoniac est chauffée

¹ Privoznick ; *Poggend. Ann.*, tom. CXLII, pag. 467.

² Kane ; *Annales de Chimie et de Physique* (2), tom. LXXII, pag. 290.

³ André ; *Compt. rend.*, tom. XCIV, pag. 963.

⁴ Croft ; *Zeitsch. für. chem.*, 1870, pag. 109

jusqu'à dissolution du précipité formé. Par refroidissement il se dépose de gros cristaux octaédriques brillants du composé $\text{CdCl}^2, 3\text{AzH}^3, \text{H}^2\text{O}$.

Ces cristaux sont décomposables par l'eau ¹. Les eaux mères fournissent par cristallisation le composé $\text{CdCl}^2, 3\text{AzH}^3, 1/4 \text{H}^2\text{O}$.

— $\text{CdCl}^2, 4\text{AzH}^3, 1/2 \text{H}^2\text{O}$. — Si dans la préparation précédente on refroidit le soluté à — 2° environ, les cristaux obtenus, constitués par de petites aiguilles, ont pour formule $\text{CdCl}^2, 4\text{AzH}^3, 1 1/2 \text{H}^2\text{O}$.

Cuivre. — $\text{CuCl}^2, 4\text{AzH}^3, 1 1/2 \text{H}^2\text{O}$. — Baubigny ² fait passer un courant de gaz ammoniac dans une solution ammoniacale de chlorure cuivrique jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité.

— $\text{CuCl}^2, 5\text{AzH}^3, 1 1/2 \text{H}^2\text{O}$. — Ce composé se forme lorsqu'on fait passer un courant de gaz ammoniac dans une solution ammoniacale, refroidie, de chlorure cuivrique ³.

$\text{CuCl}^2, 6\text{AzH}^3, \text{H}^2\text{O}$. — Une solution de chlorure cuivrique, traitée par un courant de gaz ammoniac jusqu'à redissolution du précipité d'abord formé, abandonne par évaporation sur la chaux des cristaux de l'hydrate $\text{CuCl}^2, 6\text{AzH}^3, \text{H}^2\text{O}$.

BROMURES

Zinc. — $\text{ZnBr}^2, 3\text{AzH}^3, 1/2 \text{H}^2\text{O}$. — André ⁴ dissout à chaud du bromure de zinc dans une solution ammoniacale, par refroidissement il se dépose des mamelons, très altérables par l'eau chaude.

— $3\text{ZnBr}^2, 8\text{AzH}^3, 2 \text{H}^2\text{O}$. — Une solution de bromure de zinc dans l'ammoniaque, évaporée à moitié, donne ce composé.

— $3\text{ZnBr}^2, 10\text{AzH}^3, \text{H}^2\text{O}$. — Faire passer un courant d'ammoniaque dans une solution de bromure de zinc jusqu'à redisso-

¹ André ; *Compt. rend.*, tom. CIV, pag. 908.

² Baubigny ; *Compt. rend.*, tom. CIV, pag. 1616.

³ André ; *Compt. rend.*, tom. CIV, pag. 908.

⁴ *Id.* ; *Bull. Soc. chim.*, tom. XXXIX, pag. 378.

lution du précipité. Évaporer pour obtenir des cristaux en fines aiguilles.

Cuivre.— $\text{CuBr}^2, 3\text{AzH}^3, n\text{H}^2\text{O}$. — Rammelsberg¹ l'obtient en ajoutant de l'alcool à une solution ammoniacale de bromure de cuivre. Au bout de quelques jours, il se forme de petits cristaux bleus de ce composé.

— $\text{CuBr}^2, 5\text{AzH}^3, n\text{H}^2\text{O}$. — D'après Rammelsberg, ce composé se formerait en sursaturant par le gaz ammoniac une solution ammoniacale de bromure de cuivre fortement refroidie. D'un autre côté, W. Richards² n'a jamais obtenu dans cette préparation le composé décrit par Rammelsberg, ce serait, au contraire, le composé anhydre à 6 molécules d'ammoniaque qui se formerait. W. Richards conteste aussi l'existence du composé hydraté à 3 molécules d'ammoniaque ; dans ces conditions on obtiendrait toujours, d'après cet auteur ; le sel anhydre.

IODURES

Cuivre.— $\text{CuI}^2, 4\text{AzH}^3, \text{H}^2\text{O}$. — Saglier³ abandonne, dans un lieu frais, un mélange à poids égaux d'alcool, iodé à 10% et d'une solution saturée d'hydrate de cuivre dans l'ammoniaque. L'iodure d'azote qui se forme au début ne tarde pas à se dissoudre, et bientôt il se dépose des cristaux octaédriques bleus d'iodure tétra-ammonié renfermant une molécule d'eau.

En ajoutant l'iode dans alcool et faisant bouillir, Saglier a obtenu ce composé en tétraèdres bleus. Enfin, Rammelsberg⁴ prépare ce corps en mouillant de l'iodure cuivreux avec de l'ammoniaque, abandonnant à l'air, dissolvant dans l'eau et traitant par l'alcool ; ce sont alors des octaèdres qui prennent naissance.

¹ Rammelsberg ; *Poggend. Ann.*, tom. LV, pag. 246.

² A. Saglier ; *Compt. rend.*, tom. CII, pag. 1552.

³ Rammelsberg ; *Poggend. Ann.*, tom XLVIII, pag. 162.

⁴ *Id.*, *ibid.*, tom. XLVIII, pag. 162.

Combinaisons ammoniaco-métalliques hydratées à acides oxygénés

SULFATES.

Zinc.— $\text{SO}^4\text{Zn}, 2\text{AzH}^3 + \text{H}^2\text{O}$. — Une solution concentrée de sulfate de zinc saturée à chaud d'ammoniaque laisse déposer, par refroidissement, des grains de sulfate de zinc diammonié et hydraté, décomposable par l'eau ¹.

$\text{SO}^4\text{Zn}, 4\text{AzH}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$. — On connaît trois composés à 4 molécules d'ammoniaque, différant par le nombre de molécules d'eau nécessaires à leur cristallisation. La première, à 4 molécules d'eau, se prépare en refroidissant fortement les eaux-mères du composé à 2 molécules d'ammoniaque. On a ainsi le composé $\text{SO}^4\text{Zn}, 4\text{AzH}^3 + 4\text{H}^2\text{O}$. Muller ², en desséchant ce produit sur la chaux, a obtenu le composé $\text{SO}^4\text{Zn}, 4\text{AzH}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$. Enfin, André ³, en traitant une solution de sulfate de zinc par un courant de gaz ammoniac, a vu le liquide se séparer en deux couches, dont l'inférieure huileuse lui a donné, au bout de peu de temps, des cristaux d'un sulfate $\text{SO}^4\text{Zn}, 4\text{AzH}^3 + 3\text{H}^2\text{O}$.

Cadmium.— $\text{SO}^4\text{Cd}, 4\text{AzH}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$. — Ce corps s'obtient ⁴ en faisant passer un courant de gaz ammoniac dans une solution de sulfate de cadmium refroidie. Muller ⁵ a préparé le même composé avec 1/2 molécule d'eau en plus, en traitant une solution alcoolique de sulfate de cadmium par de l'alcool ammoniacal; il se forme alors deux couches dont l'inférieure, huileuse, ne tarde pas à donner des prismes hexagonaux de ce composé.

Cuivre.— $\text{SO}^4\text{Cd}, 4\text{AzH}^3 + \text{H}^2\text{O}$. — Fischer ⁶ le préparé en fai-

¹ Kane; *Ann. de phys. et de chim.* (2) tom. LXXII, pag. 290.

² Muller; *Ann. der Chem. und Pharm.*, tom. CXLIX, pag. 73.

³ André; *Compt. rend.*, tom. C, pag. 241.

⁴ Wurtz; 2^e supplément du *Dictionnaire de Chimie*.

⁵ Muller; *Ann. der Chem. und Pharm.*, tom. CXLIX, pag. 70.

⁶ Fischer; *Poggend. Ana*, tom. VIII, pag. 492.

sant dissoudre dans l'ammoniaque du sulfate de cuivre et en faisant passer à froid un courant de gaz ammoniac. Vers la fin de l'opération, il ajoute de l'alcool, et au bout de peu de temps obtient de longues aiguilles bleues.

André¹ obtient le même composé en traitant le sulfate de cuivre en poudre par un excès d'ammoniaque et évaporant. Le composé est alors en gros cristaux.

AZOTATES

Zinc.— $[\text{AzO}^3]^2\text{Zn}, 4\text{AzH}^3 + 1/2\text{H}^2\text{O}$. — Quand on évapore une solution d'azotate de zinc dans l'ammoniaque, il se dépose des cristaux de ce composé.

Cadmium.— $[\text{AzO}^3]^2\text{Cd}, 6\text{AzH}^3 + \text{H}^2\text{O}$. — Si l'on dissout à chaud de l'azotate de cadmium dans l'ammoniaque concentrée, d'après André² il se produit l'azotate ammoniacal.

BORATES

Zinc.— $\text{Bo}^4\text{O}^7, \text{Zn}, 4\text{AzH}^3 + 6\text{H}^2\text{O}$. — Buscher³ l'a obtenu en dissolvant le borate de zinc dans l'ammoniaque et ajoutant une solution alcoolique d'ammoniaque.

Cuivre. — $\text{Bo}^4\text{O}^7\text{Cu}, 4\text{AzH}^3 + 6\text{H}^2\text{O}$. — Pasternack⁴ a pu préparer ce composé en traitant un mélange, en proportions moléculaires, d'acétate de cuivre et de borate de soude par l'alcool, et faisant passer un courant de gaz ammoniac. Il a obtenu de petits cristaux bleus de ce borate hydraté.

¹ André ; *Compt. rend.*, tom. C, 1138.

² André ; *Compt. rend.*, tom. CIV, pag. 987.

³ Buscher ; *Ann. der Chem. und Pharm.*, tom. CLI, pag. 234.

⁴ Pasternack ; *Ann. der Chem. und Pharm.*, tom. CLI, pag. 227.

BROMATE.

Zinc. — $(\text{BrO}^3)^2\text{Zn}, 2\text{AzH}^3 + 3\text{H}^2\text{O}$. — Rammelsberg¹ l'a obtenu en prismes par évaporation d'une solution de bromate de zinc dans l'ammoniaque.

IODATE.

Cuivre. — $(\text{Io}^3)^2\text{Cu}, 4\text{AzH}^3 + 3\text{H}^2\text{O}$. — Rammelsberg² prépara ce composé sous forme de prismes bleus, en saturant à chaud une solution d'iodate de cuivre par un courant de gaz ammoniac.

Cette énumération déjà longue des sels ammoniacaux de cadmium de cuivre et de zinc est cependant incomplète, car à tous sels, offrant entre eux des termes de comparaison, il faudrait joindre une longue liste de combinaisons semblables pour avoir un ensemble complet.

Nous avons négligé à dessein d'en parler, car ils ne rentrent pas dans notre sujet; en effet, nous aurions pu citer l'arsénite de cuivre ammoniacal $(\text{AsO}^3)^2\text{Cu}^3, 6\text{AzH}^3 + 4\text{H}^2\text{O}$, l'arsenate $(\text{AsO}^4)^2\text{CuH}^4, 6\text{AzH}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$, mais les composés correspondants du cadmium et du zinc n'ont pas été décrits. Nous pourrions citer de même l'hyposulfite de zinc ammoniacal, mais les mêmes composés n'ont pas été signalés pour le cadmium et le cuivre.

¹ Rammelsberg; *Poggend. Ann.*, tom. LII, pag. 90.

² *Id.*, *ibid*, tom. XLIV, pag. 569.

COMPOSÉS AMMONIACAUX HYDRATÉS.

CADMIUM.	CUIVRE.	ZINC.
$\text{CdCl}_2, 2\text{AzH}^3 + 1/2\text{H}^2\text{O}$	—	$\text{ZnCl}_2, 2\text{AzH}^3 + 1/2\text{H}^2\text{O}$
$\text{CdCl}_2, 3\text{AzH}^3 + \text{H}^2\text{O}$	—	—
$\text{CdCl}_2, 4\text{AzH}^3 + 1/2\text{H}^2\text{O}$	$\text{CuCl}_2, 4\text{AzH}^3 + 1/2\text{H}^2\text{O}$	$\text{ZnCl}_2, 4\text{AzH}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$
—	$\text{CuCl}_2, 5\text{AzH}^3 + 1/2\text{H}^2\text{O}$	—
—	$\text{CuCl}_2, 6\text{AzH}^3 + \text{H}^2\text{O}$	$\text{ZnCl}_2, 5\text{AzH}^3 + 1/2\text{H}^2\text{O}$
—	—	—
—	$\text{CuBr}^2, 3\text{AzH}^3 + n\text{H}^2\text{O}$	$\text{ZnBr}^2, 3\text{AzH}^3 + 1/2\text{H}^2\text{O}$
—	$\text{CuBr}^2, 5\text{AzH}^3 + n\text{H}^2\text{O}$	—
—	—	—
$\text{CdSO}^4, 4\text{AzH}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$	$\text{CuSO}^4, 2\text{AzH}^3 + \text{H}^2\text{O}$	$\text{ZnSO}^4, 2\text{AzH}^3 + \text{H}^2\text{O}$
$\text{CdSO}^4, 4\text{AzH}^3 + 3\text{H}^2\text{O}$	$\text{CuSO}^4, 4\text{AzH}^3 + \text{H}^2\text{O}$	$\text{ZnSO}^4, 4\text{AzH}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$
—	—	$\text{ZnSO}^4, 4\text{AzH}^3 + 3\text{H}^2\text{O}$
—	—	$\text{ZnSO}^4, 4\text{AzH}^3 + 4\text{H}^2\text{O}$
—	—	—
$\text{Cd}(\text{AzO}^3)^2, 6\text{AzH}^3 + \text{H}^2\text{O}$	—	$\text{Zn}(\text{AzO}^3)^2, 4\text{AzH}^3 + 2/3\text{H}^2\text{O}$
—	—	—
—	$\text{CuBo}^4\text{O}^7, 4\text{AzH}^3 + 6\text{H}^2\text{O}$	$\text{ZnBo}^4\text{O}^7, 4\text{AzH}^3 + 5\text{H}^2\text{O}$
—	—	—
—	—	$\text{Zn}(\text{BrO}^3)^2, \text{AzH}^3 + 3\text{H}^2\text{O}$
—	$\text{Cu}(\text{IO}^3)^2, \text{AzH}^3 + 3\text{H}^2\text{O}$	—

S'il nous a été facile d'établir des rapprochements entre les composés ammoniaco-métalliques anhydres du zinc, du cadmium et du cuivre, il n'en est plus de même quand on s'adresse aux combinaisons hydratées. Il est évident que, lorsqu'on étudie des composés se dissociant aisément, il est difficile de les dessécher convenablement pour que l'analyse donne le nombre exact de molécules d'eau nécessaires à leur cristallisation. Déjà la simple inspection du tableau montre que pour certains composés la quantité d'eau est indéterminée. Pour d'autres composés voisins, les formules sont contestées par plusieurs auteurs. Dans de telles conditions, toute comparaison devient impossible. Aussi, nous contenterons-nous simplement de constater que, de même que pour les composés anhydres, le nombre de molécules d'ammoniaque ne dépasse jamais six, mais ici on peut objecter la pré-

sence de plusieurs molécules d'eau qui pourraient remplacer AzH_3 et par suite porter le nombre de molécules accumulées à un chiffre supérieur.

En effet, certains auteurs ont pensé que, dans ces corps, les molécules d'ammoniaque pouvaient remplacer plus ou moins totalement les molécules d'eau de cristallisation. La comparaison des hydrates salins ammoniés et des hydrates salins simples ne permet pas, au moins jusqu'à présent, de généraliser cette idée théorique. D'ailleurs, comme nous l'avons fait remarquer, le nombre des molécules d'eau, des sels ammoniés, ne paraît pas avoir été déterminé d'une façon suffisamment rigoureuse. Toutefois, dans ces composés, l'ammoniaque ne paraît pas jouer un rôle identique à celui de l'eau d'hydratation, car souvent elle ne peut en être chassée que par une élévation de température considérable¹.

¹ Villiers; *Encyclopédie chimique*. — *Ammonium*.

CONCLUSIONS.

Nous avons décrit, dans ce travail, les divers modes de préparation des composés ammoniés, anhydres et hydratés, du zinc, du cadmium, du cuivre et de l'argent. Nous avons également indiqué comment l'on peut quelquefois constater l'existence de composés instables.

En comparant entre eux tous ces corps, nous avons constaté que ceux qui sont anhydres peuvent être considérés comme appartenant à un même groupe, dans lequel une molécule de sel métallique s'unit à une, deux et jusqu'à six molécules d'ammoniaque.

Quant aux composés hydratés, leur étude, encore incomplète, ne nous a pas permis de faire les mêmes comparaisons. Il serait désirable que cette étude soit reprise.

Enfin, nous avons essayé de rapprocher les sels ammoniés d'argent des sels ammoniés de cuivre, et par cela même de ceux du zinc et du cadmium.

Vu et permis d'imprimer :
Montpellier, le 18 juillet 1894.

Le Recteur,
J. GÉRARD.

Vu :
Montpellier, le 18 juillet 1894.

Le Directeur,
F. JEANJEAN.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- ANDRÉ. — Comptes rend. de l'Acad. des Sc., tom. XCIV, pag. 963.
— — — tom. C, pag. 241.
— — — tom. C, pag. 1138.
— — — tom. CIV, pag. 908.
— Bulletin de la Société chimique, tom. XXXIX, pag. 378.
- BAUBIGNY. — Comptes rendus, tom. CIV, pag. 1616.
- BUSCHER. — Annalen der Chem. und Pharm., tom. CLI, pag. 234.
- CROFT. — Philos. Magas., tom. XXI, pag. 356.
— Zeitsch. für Chem., an. 1870, pag. 109.
- DIVERS. — Chem. news, tom XVIII, pag. 16.
— Bull. soc. chim., tom. XI, pag. 140.
- FISCHER. — Poggendorf's annalen, tom. VIII, pag. 492.
- GMELIN. — Handbuch, tom. III, pag. 421.
- ISAMBERT. — Comptes rendus, tom. LXVI, pag. 1259.
— — — tom. LXX, pag. 456.
- KWASNIK. — Bull. soc. chim., tom. VIII, pag. 685.
- KANE. — Annales de Chimie et Physique (2), tom. LXXII, pag. 290.
- LEVOL. — Journal de Pharmacie (3), tom. IV, pag. 328.
- LONGI. — Gazzetta chim. ital., tom. XIII, pag. 86.
- MULLER. — Ann. der Chem. und Pharm., tom. CXLIX, pag. 73.
- PASTERNAK. — Ann. der Chem. und Pharm., tom. CLI, pag. 227.
- PRIVOSNIK. — Poggend. Ann., tom. CXLII, pag. 467.
- RAMMELSBERG. — Poggend. Ann., tom. XX, pag. 150.
— — — tom. XLIV, pag. 569.
— — — tom. XLVIII, pag. 162.
— — — tom. LII, pag. 84.
— — — tom. LV, pag. 240.

- REYCHLER. — Deuts. chem. Gesellschaft, tom. XVI, pag. 2425.
RICHARDS. — Bull. soc. chim. (3), tom. V, pag. 589.
ROSE. — Poggend. Ann., tom. XX, pag. 149.
SAGLIER. — Comptes rendus, tom. CII, pag. 1552.
TERREIL. — Comptes rendus, tom. XCVIII, pag. 1279.
VILLIERS. — Encyclopédie chimique : Ammonium.
WECHESTER. — Journ. für prakt., tom. XXX, pag. 321.
WURTZ. — Dictionnaire de Chimie.
-

